

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-109510

(43)Date of publication of application : 18.04.2000

(51)Int.Cl.

G08F 2/50
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/029
G03H 1/02

(21)Application number : 10-281337

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 02.10.1998

(72)Inventor : OE YASUSHI
KUME MAKOTO
DEMACHI YASUYUKI

(54) VISIBLE LIGHT POLYMERIZABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having a high photosensitivity and a high photosensitive rate in a long wavelength region and approaching a colorless and transparent state after photo-setting by including a compound having a cationically polymerizable substituent group, a specific onium salt, a coloring matter and a compound capable of generating a sulfonic acid derivative.

SOLUTION: This composition is obtained by including (A) a compound having a cationically polymerizable substituent group (e.g. diglycerol polyglycidyl ether), (B) an aromatic onium salt capable of generating a Broensted acid or a Lewis acid for activating a cationic polymerization when exposed to actinic radiations (e.g. ditolyl iodonium), (C) a coloring matter having a molecular structure conjugated with a dialkylamino group and capable of spectrally sensitizing the component B (e.g. 7-diethylamino-3-benzoylcoumarin) and (D) a compound capable of generating a sulfonic acid derivative by actions of the Broensted acid or Lewis acid [e.g. tert-butyl 2-methyl-2-(p-toluenesulfonyloxy)-3-ketobutanoate].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-109510

(P2000-109510A)

(43)公開日 平成12年4月18日(2000.4.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 Z 2 K 0 0 8
	5 0 5		5 0 5 4 J 0 1 1
7/027	5 0 2	7/027	5 0 2
7/029		7/029	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-281337

(22)出願日 平成10年10月2日(1998.10.2)

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 大江 靖

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 久米 誠

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 出町 泰之

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 可視光重合性組成物

(57)【要約】

【課題】長波長域において感光性が高くしかも感光速度の大きく、光硬化後に無色透明性の高い可視光重合性組成物を提供する。

【解決手段】ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ以上有する化合物と、化学作用放射線に露光されるとラジカル重合を活性化させるラジカル種及びカチオン重合を活性化させるブレンステッド酸もしくはルイス酸を発生する芳香族オニウム塩と、ジアルキルアミノ基と共役した分子構造を有し、芳香族オニウム塩を分光増感可能な色素と、ブレンステッド酸もしくはルイス酸的作用によりスルホン酸誘導体発生する化合物を含有する可視光重合性組成物であり、400nm以上の長波長域において感光性を有し、かつ、その感光速度の向上が図れるとともに、無色透明に近い硬化物が得られる。

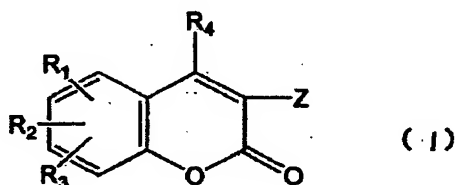
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) カチオン重合可能な置換基を少なくとも1つ以上有する化合物と、(B) 化学作用放射線に露光されるとカチオン重合を活性化させるプレnstエッ酸もしくはルイス酸を発生する芳香族オニウム塩と、(C) ジアルキルアミノ基と共役した分子構造を有し、芳香族オニウム塩 (B) を分光増感可能な色素と、(D) プレnstエッ酸もしくはルイス酸の作用によりスルホン酸誘導体を発生する化合物を含有することを特徴とする可視光重合性組成物。

【請求項2】 前記芳香族オニウム塩 (B) がジアリールヨードニウム塩であることを特徴とする請求項1記載の可視光重合性組成物。

【請求項3】 前記ジアルキルアミノ基と共役した分子構造を有し、芳香族オニウム塩 (B) を分光増感可能な色素 (C) が、下記一般式 (1) で表される3-置換クマリン化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の可視光重合性組成物。

【化1】



(式中、m、nはそれぞれ0または1であり R₁、R₂は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基、または CH₂COOR₁₁ (但し R₁₁は水素原子または炭素数の1～5のアルキル基、アルカリ金属、アンモニウム、アミン、を示す)、または C₂H₄CF₃、C₂H₄I、C₂H₄Br、C₂H₄Cl、C₂H₄F、C₂H₄CN、C₂H₄NO₂を示す。R₃はメチリジン基または R₃と結合してカルボニル基とともに環を形成することができる炭素原子数1～5のアルキレン-イリジン基、R₄は炭素原子、置換基または非置換基フェニル基、もしくは R₄とカル

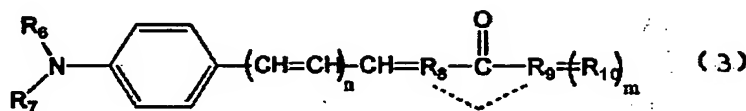
* (式中、R₁、R₂、R₃及び R₄は水素、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、または2つで縮合環系または縮合複素環系を形成しても良い。Zはアリール基、複素環基、または一般式 (2) で表される基を示す。R₅はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基を示す。)

【化2】



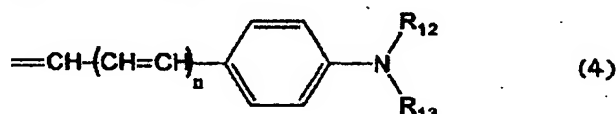
【請求項4】 前記ジアルキルアミノ基と共役した分子構造を有し、芳香族オニウム塩 (B) を分光増感可能な色素 (C) が、下記一般式 (3) で表される p-アミノ不飽和ケトン化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の可視光重合性組成物。

【化3】



※ボニル基とともにインダノンまたはテトラロンを形成する基、一般式 (4) で表される基 (但し、R₁₂、R₁₃は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基、または CH₂COOR₁₁ (但し R₁₁は水素原子または炭素数の1～5のアルキル基、アルカリ金属、アンモニウム、アミン、を示す)、または C₂H₄CF₃、C₂H₄I、C₂H₄Br、C₂H₄Cl、C₂H₄F、C₂H₄CN、C₂H₄NO₂である。)を示す。

【化4】



【請求項5】 (E) 溶媒可溶性で、かつ常温、常圧において固体であり、(A) ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ以上有する化合物と相溶性のある高分子重合体を含有することを特徴とする請求項1、2、3、または4記載の可視光重合組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カチオン重合可能な化合物を含む可視光重合性組成物に係り、特に、長波長域における感光速度の大きさ、さらに光硬化後は無色

透明に近くなる可視光重合性組成物の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より光重合を利用したフォトポリマーやフォトレジストは数多く知られており、印刷版や半導体の製造等様々な分野で利用されている。これら光重合性組成物においては、その重合開始剤としてベンゾイン誘導体、芳香族キノン化合物、芳香族ケトン化合物などが主に用いられてきた。ところで、これらの光重合開始剤を用いた場合、光重合性組成物の感光速度が遅いため、画像形成における露光に長時間を有した。このため、長時間露光による多大なエネルギー照射によって発生する発熱や操作中の僅かな振動による影響を常に考慮する必要があった。更に、熱による組成物の変質も生じやすい問題も有していた。また、これらの光重合開始剤は、400nm以下の紫外線領域には感光性を有するもののこれより長波長の可視光線領域においてはほとんど感光性を示さない。このため、従来の光重合性組成物はその用途が著しく限定される問題を有していた。

【0003】一方、近年においては、レーザ技術の進歩に伴い、レーザ製版、プリント回路基板、光ディスク、光メモリ、ホログラム、レーザリソグラフィ用のレーザ記録材料の開発が求められている。そして、現在、安定な出力が得られるレーザ光源としては、アルゴン、ヘリウム-ネオン、YAG、更に半導体レーザ等がある。しかし、これら光源の発振波長はいずれも約500nm以上で赤外に及ぶものまであり、上述の光重合開始剤が含まれた従来の光重合性組成物をそのまま上記レーザ記録材料に適用することは困難であった。このため、現在、可視光に対して高い感度を有する光重合開始剤の開発が盛んになされている。そして、米国特許第2850445号において、ローズベンガル、エオシンあるいはエリスロシン等の光還元性染料を添加した光重合性組成物が良好な可視光感光性を示すことが報告されている。また、改良技術として、染料とアミンの複合開始剤系（特公昭44-20189号公報参照）、ヘキサアリールビミダゾールと染料の系（特公昭45-37377号公報参照）、ヘキサアリールビミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系（特開昭47-2528号公報、特開昭54-155292号公報参照）、3-ケトクマリンと活性ハロゲン化合物の系（特開昭58-15503号公報参照）、置換トリアジンとメロシアン色素の系（特開昭54-151024号公報参照）、クマリン系色素とジアリールヨードニウム塩の系（特公平3-62162号公報参照）、ローダニン誘導体とジアリールヨードニウム塩の系（特公平3-62164号公報参照）、ポルフィリン錯体とジアリールヨードニウム塩の系（特公平3-55483号公報参照）等の提案がなされてきた。

【0004】更に、色素や染料等を増感剤として用いた

ことに起因して皮膜形成されたものにこれらの色が残留してしまうことを防止するため、皮膜形成後に強い光を照射されることにより退色もしくは脱色する増感剤としてシアン色素を用いた提案も多くなされている。このような提案として、有機カチオン染料の有機ホウ素化合物アニオン塩（特開昭62-143044号公報、特開昭64-13141号公報、特開平2-3052号公報参照）が報告されている。また、幅広い染料の利用及び操作性の簡便化の観点からの改良技術として、有機カチオン性染料とホウ素酸塩とを錯体の形ではなく別個に添加する系（特開平2-4804号公報、特開平5-194619号公報参照）も提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、これら上記のように提案された従来のレーザ記録材料用の光重合性組成物は、その感光領域および操作性の面では満足できるものであるが、感光速度の面や硬化物の残留する色素に起因する色については未だ十分ではなかった。

【0006】このため、露光時間の大幅な短縮が図れない問題を有しており、かつ、露光中の振動の影響を受けやすいホログラム等の撮影には適さない問題を有していた。さらに、400nm以下の紫外光を吸収してしまう様な樹脂板を光重合組成物で硬化させながら同一組成の樹脂板や別組成の樹脂板に貼り合せようとした場合、従来の高圧水銀灯に代表される光源では硬化しないという問題も有していた。

【0007】さらに、多くの場合の光硬化はラジカル重合を利用したものであり、数ミクロン以下の膜厚の硬化物が得たい場合、開始種であるラジカルが酸素阻害を受けるので酸素遮断膜が必要であった。

【0008】本発明はこのような問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、長波長域において感光性が高くしかも酸素遮断膜無しで感光速度の大きく、光硬化後に無色透明に近い可視光重合性組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、ある特定の光重合開始剤を添加することによって、カチオン重合可能な化合物を含む光重合性組成物が400nm以上の可視光照射により効率よく光重合することを見だし本発明を完成するに至ったものである。

【0010】本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、請求項1記載の発明は（A）カチオン重合可能な置換基を少なくとも1つ以上有する化合物と、

（B）化学作用放射線に露光されるとカチオン重合を活性化させるプレンステッド酸もしくはルイス酸を発生する芳香族オニウム塩と、（C）ジアルキルアミノ基と共役した分子構造を有し、芳香族オニウム塩（B）を分光増感可能な色素と、（D）プレンステッド酸もしくはル

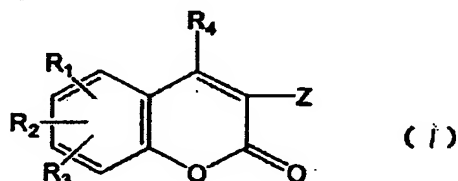
イス酸の作用によりスルホン酸誘導体発生する化合物を含有することを含有することを特徴とする可視光重合性組成物である。

【0011】請求項2記載の発明は、請求項1の可視光重合性組成物において、化学作用放射線に露光されるとラジカル重合を活性化させるラジカル種及びカチオン重合を活性化させるブレンステッド酸もしくはルイス酸を発生する芳香族オニウム塩(B)がジアリールヨードニウム塩であることを特徴とする。

【0012】請求項3記載の発明は、請求項1または2記載の可視光重合性組成物において、ジアルキルアミノ基と共役した分子構造を有し、芳香族オニウム塩(B)を分光増感可能な色素(C)が、下記一般式(1)で示される3-置換クマリン化合物であることを特徴とする。

【0013】

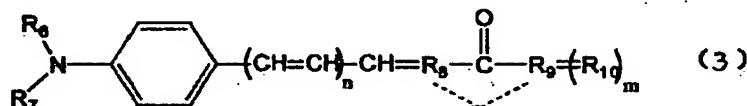
【化5】



【0018】(式中、m、nはそれぞれ0または1でありR₁、R₇は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基、またはCH₂COOR₁₁(但しR₁₁は水素原子または炭素数の1～5のアルキル基、アルカリ金属、アンモニウム、アミン、を示す)、またはC₂H₅CF₃、C₂H₅I、C₂H₅Br、C₂H₅Cl、C₂H₅F、C₂H₅CN、C₂H₅NO₂を示す。R₈はメチリジン基またはR₉と結合してカルボニル基とともに環を形成することができる炭素原子数1～5のアルキレンイリジン基、R₁₀は炭素原子、置換基または非置換基フェニル基、もしくはR₁₀とカルボニル基とともにインダノンまたはテトラロンを形成する基、一般式(4)で表される基(但し、R₁₂、R₁₃は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基、またはCH₂COOR₁₁(但しR₁₁は水素原子または炭素数の1～5のアルキル基、アルカリ金属、アンモニウム、アミン、を示す)、またはC₂H₅CF₃、C₂H₅I、C₂H₅Br、C₂H₅Cl、C₂H₅F、C₂H₅CN、C₂H₅NO₂である。)を示す。)

【0019】

【化8】



*

20

*【0014】(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は水素、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、または2つで縮合環系または縮合複素環系を形成しても良い。Zはアリール基、複素環基、または一般式(2)で表される基を示す。R₅はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基を示す。)

【0015】

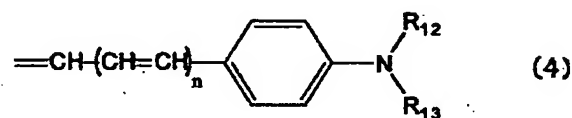
【化6】



【0016】請求項4記載の発明は、請求項1または2記載の可視光重合性組成物において、ジアルキルアミノ基と共役した分子構造を有し、芳香族オニウム塩(B)を分光増感可能な色素(C)が、下記一般式(3)で示されるp-アミノ不飽和ケトン化合物であることを特徴とする。

【0017】

【化7】



【0020】請求項5記載の発明は、請求項1、2、3または4記載の可視光重合性組成物において、(E)溶媒可溶性で、かつ常温、常圧において固体であり、

(A)ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ以上有する化合物と相溶性のある高分子重合体を含有することを特徴とする

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0022】本発明で用いる成分(A)カチオン重合可能な置換基を少なくとも1つ以上有する化合物としては、構造単位中に脂環式エポキシ基、グリシジル基、環状エーテル、環状スルフィド、環状イミン、環状ジスルフィド、ラクトン、ラクタム、環状ホルマール、環状イミノエーテル、ビニルエーテル等が少なくとも1つまた

は1つ以上含まれることが望ましい。

【0023】具体例として、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)シクロヘキサン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-ターシャリブチルフェニルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、ジブromofenilグリシジルエーテル、ジブromoneopenチルグリコールジグリシジルエーテル、1,2,7,8-ジエポキシオクタン、1,6-ジメチロールパーフルオロヘキサンジグリシジルエーテル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1,2,5,6-ジエポキシ-4,7-メタノベルヒドロインデン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-3',4'-エポキシ-1,3-ジオキサン-5-スピロシクロヘキサン、1,2-エチレンジオキシ-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメタン)、4',5'-エポキシ-2'-メチルシクロヘキシルメチル-4,5-エポキシ-2'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレングリコール-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ジ-2,3-エポキシシクロペンチルエーテル、ビニル-2-クロロエチルエーテル、ビニル-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンメタノールジビニルエーテル、トリメチロールメタントリビニルエーテルビニルグリシジルエーテル、1,3-ビス[2-(3[7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプチル]エチル]シロキサン、3,3-ビス[[ジメチル[2(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)エチル]シリル]オキシ]-1,1,5,5-テトラメチル-1,5-ビス[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)エチル]トリシロキサン、アルダイトCY175、CY177、CY179、CY184、CY192(チバガイギー社製)これら用途によっては二種類以上組み合わせて使用するのも可能である。

【0024】本発明の成分(B)化学作用放射線に露光するとカチオン重合を活性化する光開始剤系としては、光照射によってブレンスッテド酸またはルイス酸を同時に発生するものである。該芳香族オニウム塩としては、ジフェニルヨードニウム塩などが好ましい。本発明で用いられるジフェニルヨードニウム塩としては、Macromolecules, 10, 1307(1977)に記載の化合物、例えば、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、フェニル(p-アニル)

ヨードニウム、ビス(m-ニトロフェニル)ヨードニウム、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウムなどのヨードニウムのクロリド、ブロミド、あるいはテトラフルオロボレート塩、テトラキス(ペンタフルオロ-フェニル)ボレート塩、ヘキサフルオロフォスフェート塩、ヘキサフルオロアルセネート塩等を挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。

【0025】本発明の成分(C)である前記一般式

(1)で示される3-置換クマリン化合物として、具体的には7-ジエチルアミノ-3-(2-ベンゾチアジール)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(2-ベンゾイミダゾリル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-ベンゾイルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-チエノイルクマリン、7-ジエチルアミノ-3,3'-カルボニルビスクマリン、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、9,9'-カルボニルビス(1,2,4,5-テトラヒドロ-3H,6H,10H[I]ベンゾピラノ[9,9a,1-gh]キノラジン-10-オン)などを挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。これらの化合物の合成方法は、Chemical Reviews 361(1945)およびTetrahedron 38(9)1203~1211(1982)に記載されている。

【0026】本発明の成分(C)である前記一般式

(3)で示されるp-アミノフェニル不飽和ケトン化合物として、具体的には2,5-ビス(4'-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2,5-ビス(4'-ジメチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2,6-ビス(4'-ジエチルアミノベンジリデン)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-ジメチルアミノベンジリデン)シクロヘキサノン、2,5-ビス(4'-ジメチルアミノシンナミリデン)シクロペンタノン、2,6-ビス(4'-ジメチルアミノシンナミリデン)シクロヘキサノン、1,3-ビス(4'-ジメチルアミノベンジリデン)アセトン、2-(4'-ジエチルアミノベンジリデン)-1-インダノン、2-(9'-ジエチルアミノベンジリデン)-1-インダノン、2-(4'-ジエチルアミノベンジリデン)-1-テトラロン、4'-ジエチルアミノ-2'-メチルベンジリデン-アセトフェノン、2,5-ビス(4'-N-エチル-N-カルボメトキシメチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、およびそのナトリウム塩、2,5-ビス(4'-N-メチル-N-シアノエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2,5-ビス(4'-N-エチル-N-クロルエチルアミノシンナミリデン)シクロペンタノン、2,6-ビス(4'-N-シアノエチルアミノベンジリデン)シクロヘキサノン、2-(4'-N-エチル-N-カルボキシメチルアミノベンジリデン)-1-インダノン、2-(4'-N-エチル-N-カルボキシメ

チルアミノベンジリデン) - 1-テトラロン、2-(4'-エチル-N-シアノエチルアミノベンジリデン) - 1-インダノン、およびそのナトリウム塩などを挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。また、これらの増感色素は使用目的によって光源となる輻射線の波長に合うように選択する事ができ、用途によっては2種類以上の組み合わせで使用しても構わない。

【0027】本発明の成分(D)であるルイス酸或いはブレンステッド酸の作用によりスルホン酸誘導体を発生する化合物として、各種のアルコールの化合物とp-トルエンスルホンクロリド或いはメタンスルホンクロリドとの反応によって得られるp-トルエンスルホン酸エステルやメタンスルホン酸エステルをを挙げることができる。具体的には、2-メチル-2-(p-トルエンスルホンオキシ)-3-ケトブタン酸tertブチルエステル、2-メチル-2-メタンスルホンオキシ-3-ケトブタン酸tertブチルエステル、2-メチル-2-(p-トルエンスルホンオキシ)-3-ケトブタン酸2-フェニル-2-プロピルエステル、2-メチル-2-メタンスルホンオキシ-3-ケトブタン酸2-フェニル-2-プロピルエステル、シス-1-メチル-1-ヒドロキシ-2-(p-トルエンスルホンオキシ)ヘキサン、1,2-エポキシ-2-メチル-3-(p-トルエンスルホンオキシ)プロパン、1-(p-トルエンスルホンオキシ)-3-フェニル-3,3-エチレンジオキシプロパンなどがあるが、これらに限定されるものではない。また、これらは2種類以上の任意に組み合わせる本発明に使用することができる。

【0028】本発明の成分(E)である高分子重合体としてはラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ以上有する化合物と相溶性を有しているものを選択しなければならない。ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ以上有する化合物と相溶性のある線状有機高分子重合体である限り特に制限はないが、具体的にはポリアクリレート類、ポリ- α -アルキルアクリレート類、ポリアミド類、ポリビニルアセタール類、ポリウレタン類、ポリカーボネート類、ポリスチレン類、ポリビニルエステル類等に代表されるような熱可塑性樹脂や、ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールB、ビスフェノールAF、ビスフェノールS、ノボラック、o-クレゾールノボラック、p-アクリルフェノールノボラック等の各種エポキシ樹脂に代表されるような熱硬化性樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの溶媒可溶性で、常温、常圧において固体である熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂は、必要に応じて2種類以上混合して適用することも可能である。特に、本発明に係る可視光重合組成物が感光性印刷版や表面レリーフ型ホログラム等の製造に適用される場合、水或いは弱アルカリ水溶液に溶

解若しくは膨潤するような高分子重合体を用いればよい。このような高分子重合体としては、側鎖にアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸等のカルボン酸を適量含有する共重合体が挙げられる。

【0029】本発明の可視光重合組成物を支持体上に塗設する場合には、例えば、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、クロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、メチルイソブチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、イソプロパノール、n-ブタノール、2-メトキシエタノール、2-メトキシエチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシプロパノール、3-メトキシプロピルアセテート、メチルエチルケトン、アセトンなどの適当な溶剤の単独またはこれらを適当に組み合わせた混合溶媒に溶解させて用いることができる。

【0030】さらに本発明の可視光重合組成物には、実用上における種々の問題点を解決するために、各種添加剤を併用することが可能である。例えば、保存時の熱重合を防止する目的で、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、カテコール、フェノチアジンなどの熱重合禁止剤の添加、重合を促進する目的で、アミン、チオール、ジスルフィド等の連鎖移動剤の添加、あるいは消泡剤、レベリング剤、可塑剤、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、ハレーション防止剤などの添加が可能である。

【0031】このように、これらの各成分を適宜選択し、任意の割合で混合して得た感光液をスピンコーター、ロールコーター、バーコーター、ディスペンサーなどの公知の塗工手段を用いて、ガラス板やポリカーボネート板、ポリメチルメタクリレート板、ポリエステルフィルムなどの基板塗布或いは滴下して用いる。さらに、本発明に係る可視光重合組成物は、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノン灯、高圧水銀灯、アルゴンレーザ、ヘリウムカドミウムレーザ、クリプトンレーザ、ヘリウムネオンレーザ、SHGレーザ及び半導体レーザ等の可視光領域から近赤外光領域(400~650nm)に発振源をもつ光源に対して良好な感度を有している。

【0032】本発明の原理としては、重合開始のメカニズムは必ずしも明確ではないが、本発明において使用されるオニウム塩はその分子特性上電子受容性であり、励起された増感色素からオニウム塩への電子移動が生じ、アリアル(あるいはアルキル)ラジカルが解裂して重合開始種として機能すると考えられる。つまり、光照射によって電子供与反応によるフリーラジカル発生し、その結果、ルイス酸或いはブレンステッド酸が光重合開始剤として機能することが可能となると考えられる。さらに、光硬化後、不要になった増感色素を前記発生したルイス酸或いはブレンステッド酸によってスルホン酸を発生する化合物から発生したスルホン酸によって

消色させる。硬化物を得るために要した増感色素は、材料中予め含有しておいたスルホン酸誘導体を発生する化合物に該作用を与えることで生成されるスルホン酸によって該増感色素のアミノ基と反応して4級化され、助色団としての機能を失い、該色素の吸収波長域が短波長シフトして紫外域に移るため可視光域での消色が起こるものとする。アミノ基が4級化した該増感色素は、熱をはじめとする耐候性に優れており、長期にわたる保存においても分解等による着色が起こらない。

【0033】

【実施例】 以下、具体的な実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

<実施例1>アセト酢酸tert-ブチルエステルをテトラヒドロフラン中水素化ナトリウムの存在下でヨウ化メチルと反応させて得た2-メチル-3-ケトブタン酸tert-ブチルエステルに、エタノール中水素化ナトリウムの存在下でホルマリンと反応させた。生成した2-ヒドロキシメチル-3-ケトブタン酸tert-ブチルエステルをジクロロメタン中トリエチルアミン存在下でp-トルエンスルホンクロライドと反応させて、2-メチル-2-(p-トルエンスルホンオキシ)-3-ケトブタン酸tert-ブチルエステルを得た。

10

*【0034】脂環式エポキシ化合物CY-179（チバガイギー社製）100重量部、ビス（tert-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート5重量部、3,3'-カルボニルビス（7-ジエチルアミノクマリン）0.25重量部、2-メチル-2-(p-トルエンスルホンオキシ)-3-ケトブタン酸tert-ブチルエステル5重量部の混合物を均一になるまで攪拌した後、ガラス基板上にその膜厚が約5μmとなるように塗布した。

【0035】次に、500Wのキセノン灯を光源に用い、カットフィルター〔東芝硝子（株）社製 商品名：Y-43〕を通して得た可視光を上記ガラス基板の皮膜へ照射し、タルク粉末を使用し皮膜表面がタックフリーになるまでの露光時間を求めて感度とした。また、同一条件で硬化させた皮膜面を島津製作所製分光光度計UV-160Aで400～600nmの透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0036】<実施例2-8>実施例1の芳香族オニウム塩、増感色素の代わりに以下のものを用いる以外は実施例1と同様に操作した結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

実施例	芳香族 オニウム塩	増感色素	硬化時間 (sec)	透過率 (%)
1	O-1	D-1	16	85
2	O-1	D-2	20	83
3	O-1	D-3	22	86
4	O-1	D-4	18	82
5	O-1	D-5	24	82
6	O-1	D-6	21	85
7	O-2	D-1	19	83
8	O-3	D-1	12	81

【0038】

O-1；ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート

O-2；ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート

O-3；4-オクチルオキシフェニル（フェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート

D-1；3,3'-カルボニルビス（7-ジエチルアミノクマリン）

D-2；7-ジエチルアミノ-3-（2-ベンゾイミダゾリル）クマリン

D-3；2,5-ビス[[4-（ジエチルアミノ）フェニル]メチレン]-シクロペンタノン

D-4；2-ベンゾイル-3-（p-ジメチルアミノ）フ※

※エニル）-2-プロペンニトリル

D-5；4-（p-ジメチルアミノフェニル）-1,3-ブタジエニル-p-メトキシフェノン

D-6；2-（p-ジメチルアミノフェニル）エテニル-p-メトキシフェノン

【0039】<実施例9-16>実施例1において、p-トルエンスルホンクロライドの代わりにメタンスルホンクロライドを用いて2-メチル-2-メタンスルホンオキシ-3-ケトブタン酸tert-ブチルエステルを用いる以外は実施例1と同様に操作して硬化物を得た。結果を表2に示す。

【0040】

【表2】

実施例	芳香族 オニウム塩	増感色素	硬化時間 (sec)	透過率 (%)
9	O-1	D-1	16	83
10	O-1	D-2	21	82
11	O-1	D-3	21	84
12	O-1	D-4	17	82
13	O-1	D-5	25	81
14	O-1	D-6	20	80
15	O-2	D-1	18	82
16	O-3	D-1	13	80

【0041】＜実施例17-19＞実施例1においてカチオン重合可能な置換基を少なくとも1つ以上有する化合物CY-179（チバガイギー社製）の代わりに、以下の化合物を用いる以外は実施例1と同様に操作した結*

* 果を表3に示す。

【0042】

【表3】

実施例	カチオン重合性 化合物	硬化時間 (sec)	透過率 (%)
17	M-1	20	87
18	M-2	25	85
19	M-3	22	86

【0043】

M-1；ジブロモフェニルグリシジルエーテル

M-2；1, 3-ビス[2-（3[7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプチル]エチル]シロキサン

M-3；CY-175

【0044】＜実施例20＞脂環式エポキシ化合物CY-179（チバガイギー社製）100重量部、ビス（tert-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート5重量部、3, 3'-カルボニルビス（7-ジエチルアミノクマリン）0. 25重量部、2-メチル-2（p-トルエンスルホニルオキシ）-3-ケトブタン酸tert-ブチルエステル5重量部、常法に従いラジカル重合を行い精製した2-エチルヘキシルアクリレート-メタクリル酸メチル共重合体100重量部をメチルエチルケトン200重量部に混合溶解した液を陽極酸化アルミ板上にスピンコートを用いてその乾燥膜※40

※厚が約2μmになるように塗布し、乾燥機にて70℃で2分間乾燥させて感光層を形成した。

【0045】得られた各感光板の可視光に対する感度を以下のようにして測定した。すなわち、感光性樹脂組成物試験板（各実施例にかかる感光板）上にステップタブレット（コダック社製 商品名ステップタブレットN. o. 2）を密着させ、この上から514. 5nmのアルゴンレーザによる光を照射した後、0. 1%の水酸化ナトリウム水溶液で現像し、その硬化段数から感光層の硬化に要する可視光の光量を計算することにより求めた。この結果を表4に示す。

【0046】＜実施例21-27＞実施例20の芳香族オニウム塩、増感色素の代わりに以下のものを用いる以外は実施例20と同様に操作した結果を表4に示す。

【0047】

【表4】

実施例	芳香族 オニウム塩	増感色素	硬化時間 (sec)	透過率 (%)
20	O-1	D-1	10	89
21	O-1	D-2	15	86
22	O-1	D-3	16	89
23	O-1	D-4	14	87
24	O-1	D-5	19	85
25	O-1	D-6	18	89
26	O-2	D-1	15	86
27	O-3	D-1	9	86

【0048】＜比較例1～4＞スルホン酸発生剤を加えず、増感色素量を変える以外は実施例1,5と同様に操作した結果を表5に示す。

*【0049】

【表5】

*

比較例	芳香族 オニウム塩	増感色素	硬化時間 (sec)	透過率 (%)
1	O-1	D-1	18	71
2	O-1	D-5	24	65

【0050】[確認]比較例1～2に係る可視光重合組成物の硬化後の透過率のデータから明らかなように、無色透明である硬化物を得るためには、スルホン酸発生剤を添加しないと改善が図れないことが確認された。

【0051】

【発明の効果】本発明に係る可視光重合性組成物によれば、芳香族オニウム塩、増感色素、及び、プレステッド酸もしくはルイス酸の作用によりスルホン酸誘導体発※30

※生する化合物を適用したことにより400nm以上の長波長域において感光性を有し、かつ、その感光速度の向上が図れるとともに、無色透明に近い硬化物が得られる。

【0052】従って、レーザダイレクト用印刷版、プリント回路基板、光ディスク、光メモリ、ホログラム、フォトレジスト等の記録材料、或いは光硬化型接着剤として適用できる効果を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

G03H 1/02

識別記号

F I

G03H 1/02

ターマート(参考)

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AB03 AB15 AB17

AC01 AC08 AD01 BC23 BC38

BD03 BD04 BD10 BD13 BE07

40

CA20 CA27 CA41 CB06 CC20

FA03 FA17

2K008 DD13

4J011 QA32 QA33 QA37 QA43 SA62

SA87 SA88 UA02 WA01